

УДК 547.962:538.955

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ТРЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ СПИРТОВ

Ю. М. Петрусевич, Е. Е. Берловская

(кафедра физики низких температур и сверхпроводимости)

Экспериментально методом ЭПР обнаружено существование диэлектрического трения для спинового зонда в растворах спиртов. Исследована зависимость времени вращательной корреляции парамагнитной молекулы от ее диэлектрических свойств и свойств растворителя.

Теория Стокса—Эйнштейна—Дебая (сокращенно СЭД), описывающая вращательное движение в жидкости, базируется на гидродинамической модели, которая связывает время вращательной подвижности с вязкостью растворителя.

Теория СЭД точно описывает поведение частиц, размеры которых значительно больше размеров молекул растворителя. Однако часто вводят в уравнение СЭД фактор граничных условий, который учитывает специфику взаимодействий растворенного вещества с растворителем. Одна из модификаций уравнения СЭД, предложенная Кивельсоном [1], включает коэффициенты, учитывающие форму молекулы ( $f$ ), и параметр граничных условий ( $C$ ):

$$\tau_{\text{сэд}} = \frac{V\eta}{kT} fC, \quad (1)$$

где  $V$  — объем молекулы растворенного вещества, а  $\eta$  — вязкость растворителя. Здесь  $\tau_{\text{сэд}}$  — время вращательной корреляции.

Предположение о том, что молекулы, обладающие дипольным моментом, имеют дополнительные потери энергии на поляризацию молекулы, были высказаны Хаббардом [2].

В теории Хаббарда предполагается, что для полярных молекул при броуновском движении дополнительная диссипация энергии вызывается так называемым диэлектрическим трением. При этом время вращательной корреляции может быть записано в виде

$$\tau_r = \frac{\xi_r + \xi_{df}}{6kT} = \frac{V\eta}{kT} fC + \frac{\mu^2}{kTa^3} \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)^2} \tau_d, \quad (2)$$

т. е.  $\tau_r = \tau_{\text{сэд}} + \tau_{df}$ , где  $\xi_{df}$  — коэффициент диэлектрического трения,  $\varepsilon$  — статическая диэлектрическая постоянная,  $a$  — радиус полярной молекулы,  $\mu$  — ее дипольный момент,  $\tau_d$  — время диэлектрической релаксации растворителя (по Дебаю).

Из формулы (2) следует возрастание диэлектрического трения с ростом квадрата дипольного момента растворенной молекулы и увеличением времени дебаевской релаксации растворителя, а также с уменьшением его диэлектрической проницаемости. Вклад диэлектрического трения возрастает также с уменьшением размера молекул растворенного вещества. Поэтому этот вклад должен быть существенным для ряда биологически важных молекул, таких как аминокислоты и полипептиды. В тяжелых спиртах, например бутаноле, величина  $\tau_d$  на два порядка больше, чем в воде, а диэлектрическая проницаемость почти на порядок меньше, в результате вклад диэлектрического трения возрастает почти на три порядка.

Экспериментальных работ по исследованию диэлектрического трения проведено сравнительно мало. Измерение  $\tau_r$  проводилось в основном оптическими методами. Примером могут служить работы [3, 4]. К сожалению, в этих работах не исследована зависимость  $\tau_{df}$  от  $\tau_d$  и диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$ . Кроме того, для изучения  $\tau_r$  существуют прямые спектральные методы. Одним из таких методов является метод ЭПР. Этим методом в работе [5] исследовалась вращательная подвижность известного красителя, обладающего электронным спиновым моментом. Проведенные измерения в широкой области температур показали существенное отличие измеренных значений  $\tau_r$  от расчетных, полученных по формуле (1). Но это различие объяснялось не механизмом диэлектрического трения, а изменением параметра граничных условий  $S$ .

Парамагнитная молекула нитроксильного радикала (4-маленидотемпо), используемая в данной работе, имеет сравнительно небольшую массу ( $M=251,3$  а. е. м.) и достаточно большой дипольный момент ( $\mu=3,14$  Д) [6].

Для исследования зависимости  $\tau_{df}$  от  $\epsilon$  и  $\tau_d$  были проведены эксперименты с двумя типами растворов нитроксильного радикала, в которых растворителями были

а) бутиловый спирт (при этом путем изменения температуры системы было возможно изменять такие параметры, как  $\eta$ ,  $\tau_d$  и  $\epsilon$ );

б) смесь метилового спирта и воды (при изменении соотношения воды и спирта изменяются  $\eta$ ,  $\tau_d$  и  $\epsilon$ ).

Спектр ЭПР нитроксильного радикала представляет собой триплет, амплитуды которого  $I_{-1}$ ,  $I_0$  и  $I_1$  используют при расчете величины  $\tau_r$  [7]:

$$\tau_{r1} = 665 \Delta H_{-1} [(I_{-1}/I_1)^{1/2} - 1] \text{ (пс)}, \quad (3)$$

$$\tau_{r2} = 673 \Delta H_0 [(I_0/I_1)^{1/2} - 1] \text{ (пс)}. \quad (4)$$

Здесь  $\Delta H_{-1}$ ,  $\Delta H_0$  — ширины первой и центральной линий спектра ЭПР (в Гс),  $I_{-1}$ ,  $I_0$ ,  $I_1$  — амплитуды трех компонент спектра ЭПР.

Концентрация исследуемого вещества составляла  $10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. Эксперименты проводились в смеси метанол—вода при температуре  $(293 \pm 0,5)$  К. Результаты экспериментов приведены в табл. 1. В этой

Таблица 1

Растворитель — метанол—вода,  $T = 293$  К

$C$ , %	$\tau_d$ , пс	$\eta$ , сП	$\epsilon$	$\tau'_{\text{сэд}}$ , пс	$\tau'_{df}$ , пс	$\tau_r/\tau'_{\text{сэд}}$	$\tau'_{df}/\tau'_{\text{сэд}}$
0	6	1,05	80,4	54,3	4,4	1,17	0,077
40	24	1,84	63,8	95,2	22,2	1,09	0,2
50	27,8	1,76	60,3	91	27,2	1,21	0,26
60	32,5	1,6	55,1	82,7	34,6	1,23	0,4
70	38,2	1,39	46,3	71,8	48,1	1,41	0,62
80	46,2	1,14	43,7	58,9	61,5	1,66	0,92
90	53,5	0,86	39,7	44,3	78,	2,19	1,63
100	54,4	0,58	33,6	30	92,9	3,07	2,89

таблице  $C$  — концентрация метанола в воде, выраженная в объемных процентах,  $\tau'_{\text{сэд}} = V\eta/kT$ ,  $\tau'_{df} = \tau_{df} \cdot 10^{24}$  при  $a = 1 \text{ \AA}^3$ . Значения  $\tau_d$  и  $\epsilon$  взяты из [8],  $\eta$  — из [9].

На рис. 1 представлена зависимость  $\tau_{сэд}$  и  $\tau_r$  от концентрации спирта. Как видно из графиков, при концентрации более 50% становится существенным дополнительный вклад в  $\tau_r$  от диэлектрического

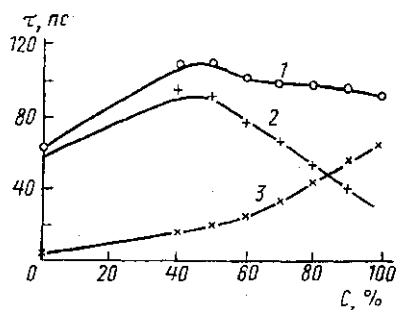


Рис. 1

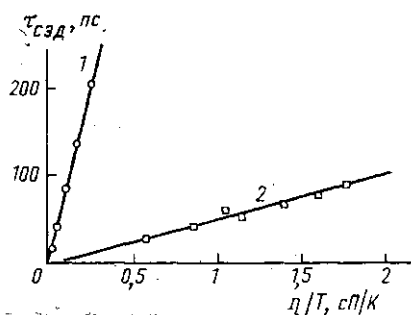


Рис. 2

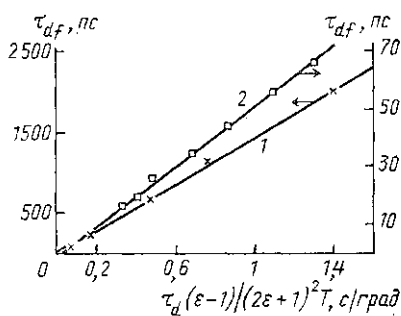


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость  $\tau$  от концентрации в растворе  $\text{MeтOH}-\text{H}_2\text{O}$  при температуре 293 К: 1 —  $\tau_r$ , 2 —  $\tau_{сэд}$ , 3 —  $\tau_{df}$

Рис. 2. Зависимости  $\tau_{сэд}$  от величины  $\eta/T$  для растворителей  $\text{ButOH}$  (1) и  $\text{MeтOH}-\text{H}_2\text{O}$  (2), рассчитанные при температуре 293 К

Рис. 3. Зависимости  $\tau_{df}$  от величины  $\tau_d(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)^2 T$  для растворителей  $\text{ButOH}$  (1) и  $\text{MeтOH}-\text{H}_2\text{O}$  (2), рассчитанные при температуре 293 К

трения. Расчет показывает, что при концентрации спирта  $C > 60\%$  величина  $a^3 \approx 1,4 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. В табл. 2 приведены соответствующие значения для  $\tau_{df}$  и  $\tau_{сэд}$  (графики их рассчитанных значений представлены на рис. 1—3).

Таблица 2

Растворитель — бутиловый спирт

T, К	$\tau_d$ , пс	$\eta$ , сП	$\epsilon$	$\tau_r$ , пс	$\tau'_{сэд}$ , пс	$\tau'_{df}$ , пс	$\tau_{df}$ , пс	$\tau_r/\tau'_{сэд}$	$\tau'_{df}/\tau'_{сэд}$
213	41 700	56	29,8	2182	3985	97 254	1976,7	0,548	24,4
223	20 300	34,7	27,9	1260	2350	55 382	1125,6	0,534	23,5
233	12 160	22,4	26,2	753	1460	32 945	669,6	0,516	22,6
253	4 300	10,3	22,9	286	617	12 139	246,7	0,463	19,67
273	1 560	5,19	20,2	106	288	4 573	92,9	0,368	15,88
283	1 040	3,87	18,6	59	207	3 167	—	—	—
293	668	2,95	17,4	36	152	2 084	—	—	—
303	519	2,28	16,1	14	117	1 677	—	—	—

Следующая серия экспериментов проводилась в бутиловом спирте. Зависимость  $\tau_r$  от  $T$  имеет экспоненциальный характер.

Очевидно, что  $\ln \tau_{сэд} = \ln \tau'_{сэд} + \ln F$ , а  $\ln \tau_{df} = \ln \tau'_{df} - \ln a^3$ , т. е. при условии, что  $F$  и  $a^3$  являются постоянными величинами, графики  $\ln \tau_{сэд}$  и  $\ln \tau_{df}$  будут смещены на некоторую постоянную величину относительно графиков  $\ln \tau'_{сэд}$  и  $\ln \tau'_{df}$  соответственно. При этом их на-

клон не изменится. Можно предполагать, что в области отрицательных температур  $F$  и  $a^3$  будут практически постоянны. Поведение  $\ln \tau_r$  в области отрицательных температур соответствует поведению  $\ln \tau'_{df}$ . Исходя из этого можно сделать вывод, что в данном диапазоне температур наибольший вклад в  $\tau_r$  дает  $\tau_{df}$ . В области положительных температур условие сохранения  $F$  и  $a^3$  нарушается. Поэтому расчет  $F$  и  $a^3$  проведен только в диапазоне отрицательных температур. В результате вычислений было получено:  $a^3 = 49,2 \text{ \AA}^3$ .

В табл. 2 и на рис. 2, 3 представлены рассчитанные значения  $\tau'_{df}$  и  $\tau'_{сэд}$ . При этом величины  $\tau_a$  и  $\varepsilon$  взяты из [10].

Таким образом, методом ЭПР изучена вращательная подвижность нитрокислородного радикала — 4-малеимидо-темпо в разных растворителях: бутиловом спирте и смеси метанола с водой. При этом показано, что в системе метанол—вода вклад в  $\tau_r$  от диэлектрического трения изменяется более чем на порядок при увеличении концентрации метанола от 0 до 100%, при  $C \approx 80\%$   $\tau_{df}$  становится сравнимым с величиной  $\tau_{сэд}$ , а при  $C = 100\%$  в три раза превышает величину  $\tau_{сэд}$ .

Установлено также, что при изменении температуры от 213 до 303 К в бутаноле потери энергии определяются диэлектрическим трением. При этом диэлектрические потери энергии более чем на порядок превышают потери энергии на вязкостное трение в данном диапазоне температур.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kivelson D., Kivelson M. J., Oppenheim I. // J. Chem. Phys. 1970. 52, N 4. P. 1810. [2] Hubbard J. B., Wolynez P. G. // J. Chem. Phys. 1978. 69, N 3. P. 998. [3] Phillips L. A., Webb S. P., Clarc J. N. // J. Chem. Phys. 1985. 83, N 11. P. 5810. [4] Templeton E. G., Kenneg-Wallace G. // J. Chem. Phys. 1986. 90, N 21. P. 5441. [5] Левшин Л. В., Тихонов А. Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1983. 24, № 3. С. 3. [6] Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М., 1973. [7] Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М., 1976. [8] Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных систем. М., 1977. [9] Краткий справочник физико-химических величин. Л., 1983. [10] Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., 1964.

Поступила в редакцию  
23.12.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 5

## ГЕОФИЗИКА

УДК 556.536

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА В ПРИДОННОМ СЛОЕ ОТКРЫТОГО ПОТОКА СО СТАЦИОНАРНЫМИ ВОЛНАМИ

О. Н. Мельникова, В. П. Петров, О. Я. Масликова

(кафедра физики моря и вод суши)

Проведено экспериментальное исследование массообмена плоской струи примеси, распространяющейся вдоль по течению вблизи дна в потоке со стационарными волнами. Показано, что в областях торможения потока происходит отрыв пограничного слоя и образование вихрей. Вихри под действием модифицированной силы Жуковского поднимаются вверх, на порядок увеличивая интенсивность массообмена.